

原子吸光法による玩具の測定

Toy Analysis by Atomic Absorption

はじめに

Introduction

昨今、玩具や金属製アクセサリーの安全性について、関心が高まっています。例えば、鉛(Pb)は、神経系や血液系などに対して毒性を有しますが、この影響は成人よりも特に乳幼児において顕著であることが知られています。仮に、乳幼児がこのような有害成分を含有する玩具類を口に入れたり、飲み込んだりすれば、健康被害に繋がる恐れがあります。これらへの対応やISOとの整合性を踏まえ、厚生労働省は平成20年3月31日「食品衛生法施行規則第78条」および「食品、添加物等の規格基準」の一部改正を行いました。

1948年1月1日より施行されている「食品衛生法」は、飲食によって生じる危害の発生を防止するための厚生省所管の法律です。その中では食品と添加物、器具容器の規格・表示・検査などの原則が定められており、現在、下記に示した第一章から第十一章および附則で成り立っています。

- 第一章 総則（第1～4条）
- 第二章 食品及び添加物（第5～14条）
- 第三章 器具及び容器包装（第15～18条）
- 第四章 表示及び広告（第19～20条）
- 第五章 食品添加物公定書（第21条）
- 第六章 監視指導指針及び計画（第22～24条）
- 第七章 検査（第25～30条）
- 第八章 登録検査機関（第31～47条）
- 第九章 営業（第48～56条）
- 第十章 雑則（第57～70条）
- 第十一章 罰則（第71～79条）

今回の改正は器具および容器包装に関連するものですが、「食品衛生法施行規則第78条」の中では、玩具の定義がなされています。また、「食品、添加物等の規格基準」は（厚生省告示第370号）と呼ばれ、規格値や前処理法などが示されていることから、食品や添加物の分析の際に目にする機会が多いものです。この告示第370号の「第4おもちゃの部」の主な改正ですが、塩ビ樹脂塗料を含む全ての塗料が規格設定の対象となり、製品の塗装部分について試験を行うこととなりました。更に、溶出試験はISO規格に基づき、重金属はPbに置き換えられ、玩具の塗装および金属1kg当たりの溶出量の上限は、Pb 90 mg/kg、Cd 75 mg/kg、As 25 mg/kgに設定されました。

金属製玩具アクセサリー - (乳幼児が飲み込む可能性のある大きさのものに限る) の規格も新設され、Pb 90 mg/kgが溶出試験の上限として設定されました。

塗装と金属製玩具アクセサリーの有害金属の分析では原子吸光度法とICP発光分析法が採用されていますが、ICP発光分析法は高感度で同時多元素分析が行えるため、測定元素が多い場合に有効です。一方、高感度でローコストなことから食品や排水など多くの公定法に採用されている原子吸光度法は、測定元素が少ない場合に効率的な分析法と言えます。

今回、ファーンズ原子吸光法にて玩具塗装からのPbの溶出試験を行いましたのでご紹介します。

試料調製に関して「食品、添加物等の規格基準」の中に、塗装の溶出試験は 塗装を削り取り0.5 mmメッシュ以下に粉碎 試料約0.1 gを精密に量る 0.07 mol/L塩酸5 mLを加え遮光下37℃で振とう1時間 静置1時間（金属製玩具アクセサリーでは、塗装と同じ溶出液・溶出温度で静置2時間）の記載があります。

今回、処理した液のろ過や濾紙の洗い込みなどの操作および測定する際の希釈には0.07 mol/L塩酸を用いました。

M.Takasaka

Pbの基礎データ

Basic Data of Pb

原子量	207.2
融点	328 (PbCl ₂ 501, PbSO ₄ 1070)
沸点	1740 (PbCl ₂ 954)
酸化数	+2 例PbO, PbS, PbCl ₂ 等 +4 例PbO ₂ , PbS ₂ , PbCl ₄ 等
溶解度	PbCl ₂ 10.8 g/L水(25℃) PbSO ₄ 40 mg/L水(15℃)

参考 元素111の新知識, 理化学辞典等

Pbの測定波長

Wavelength of Pb

波長(nm)	感度比
283.3	0.4
217.0	1.0

注: 283.3 nmは217.0 nmに比べ、感度は1/2.5ですが、長波長のため、一般的にバックグラウンドの影響を受けにくいと言えます。また、光の強度が大きいことから、217.0 nmよりもベースラインのノイズが小さく安定です。

Pbのファーンネス測定例

Furnace Analysis of Pb

今回、同一の試料を用いてフレイム法とファーンネス法の比較分析を行いました。測定波長は、フレイム法では217.0 nm、ファーンネス法では283.3 nmを使用しました。

フレイムの検量線例をFig.1に、ファーンネスの検量線例をFig.2に示します。ファーンネス法は高密度チューブを使用しFig.3の加熱条件で行いました。

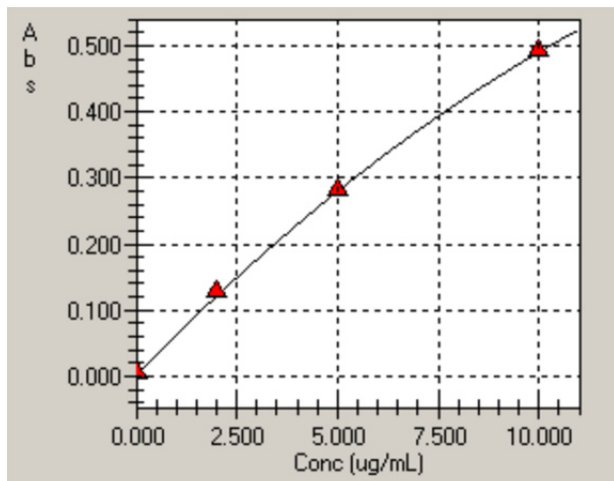


Fig.1 フレイム検量線
Calibration Curve (flame)

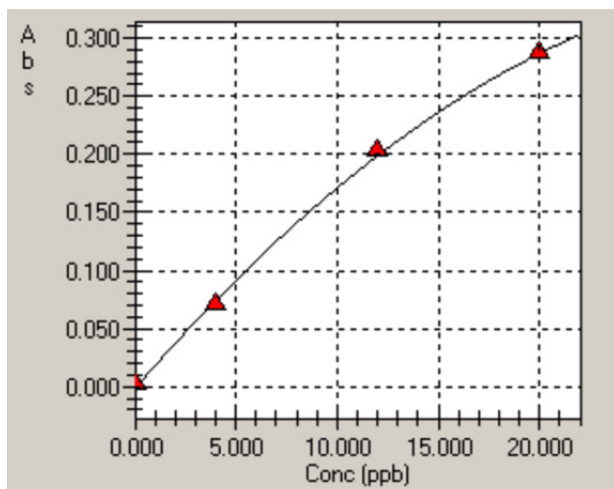


Fig.2 ファーンネス検量線
Calibration Curve (furnace)

	温度()	時間(秒)	加熱
1	150	20	RAMP
2	250	10	RAMP
3	800	10	RAMP
4	800	10	STEP
5	2200	2	STEP
6	2400	2	STEP

Fig.3 加熱条件
Heat Condition

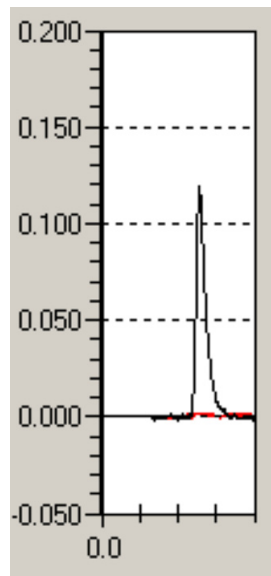


Fig.4 ピークプロファイル
Peak Profile

まとめ

Conclusion

実試料の溶出液を10倍希釈し、ファーンネス法にて測定した際のピークプロファイルの例をFig.4に示します。溶出液換算で65 ppbという結果が得られましたが、この濃度は、Pbのフレイム測定の定量下限0.1 ppm (217.0 nm) よりも低く、感度的に厳しいレベルであるため、通常のPbの溶出試験においては、ファーンネス測定が必須であることがわかります。

今回、試料0.1 gを処理し、ろ紙の洗い込みなども含めて溶出液は20 mLにメスアップされているため、固体換算で65 ppb x 20 mL/0.1 gより13 mg/kgとの結果となりました。

参考資料

References

- ・食品衛生法施行規則
(昭和23年厚生省令第23号)
- ・食品衛生法施行規則の一部を改正する省令
(平成20年厚生労働省令第66号)
- ・食品、添加物等の規格基準
(昭和34年厚生省告示第370号)
- ・食品、添加物等の規格基準の一部を改正する件
(平成20年厚生労働省告示第153号)
- ・食品衛生法施行規則及び食品、添加物等の規格基準の一部改正について
(平成20年3月31日食安発第0331007号)
- ・玩具安全基準書(社団法人日本玩具協会)
(ST-2002, 第4版)

初版発行：2008年7月

島津製作所 分析計測事業部
応用技術部

島津分析コールセンター

- 0120-131691(携帯電話不可)
- 携帯電話専用番号(075)813-1691

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。改訂版は下記の会員制Web Solutions Navigatorで閲覧できます。
<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。
<https://solutions.shimadzu.co.jp/>
会員制Webの閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。